





JP - 51793B

## PRODUCTION OF POLYARYLENE SULFIDE

**Patent number:** JP63243134  
**Publication date:** 1988-10-11  
**Inventor:** KENESU DOUEIN GOOTSU; GAI SENATO; AFUIFU  
MAIKERU NESHIIWATSUTO; UEIITEE UEIDO SHIYAN  
**Applicant:** PHILLIPS PETROLEUM CO  
**Classification:**  
- **International:** C08G75/02  
- **European:** C08G75/02B12D; C08G75/02B14  
**Application number:** JP19880037337 19880219  
**Priority number(s):** US19870017949 19870224

**Also published as:**

 EP0280274 (A2)  
 US4767841 (A1)  
 EP0280274 (A3)  
 EP0280274 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP63243134

Abstract of corresponding document: **EP0280274**

Arylene sulfide polymers having a high extrusion rate, e.g. at least about 100g/10 min. are prepared by a process comprising: a) dehydrating an aqueous admixture of a suitable sulfur source and a cyclic organic amide; b) admixing a dihalo-substituted aromatic compound with the dehydrated mixture to form a polymerization mixture wherein the molar ratio of sulfur source to the cyclic organic amide is about 0.39:1 to about 0.6:1, c) subjecting the polymerization mixture to reaction conditions sufficient to produce the arylene sulfide polymer; and d) recovering the arylene sulfide polymer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-51793

(24) (44)公告日 平成 6 年(1994) 7 月 6 日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 G 75/02

識別記号

NTW

庁内整理番号

7308-4J

F I

技術表示箇所

請求項の数12(全 7 頁)

(21)出願番号 特願昭63-37337

(22)出願日 昭和63年(1988) 2 月19日

(65)公開番号 特開昭63-243134

(43)公開日 昭和63年(1988)10月11日

(31)優先権主張番号 1 7 9 4 9

(32)優先日 1987年 2 月24日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 999999999

フィリップス・ペトロリウム・カンパニー  
アメリカ合衆国オクラホマ州パートルズヴ  
ィル (番地なし)

(72)発明者 ケネス・ドウェイン・ゴーツ

アメリカ合衆国オクラホマ州74006, パー  
トルズヴィル, メルローズ・ドライブ  
1753

(72)発明者 ガイ・セナトア

アメリカ合衆国テキサス州79008, ボーガ  
ー, アドープ・トレイル 11エイ

(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外 4 名)

審査官 板橋 一隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アリーレンスルフィドポリマーの製法

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 a) 少なくとも 1 種の硫黄源及び少なくとも  
も 1 種の環状有機アミドを含有する水性混合物を脱水  
し、それによって脱水混合物を形成し；

b) 少なくとも 1 種のジハロ置換芳香族化合物を該脱水  
混合物と混合して、硫黄源対前記環状有機アミドのモル  
比が約0.42乃至0.5である重合反応混合物を生成し；

c) 該重合反応混合物を、アリーレンスルフィドポリマ  
ーを含有する生成物を生成するのに効果的な重合条件に  
付し；そして

d) 前記アリーレンスルフィドポリマーを回収する；  
各工程よりなる、少なくとも約100グラム／10分の押出  
速度を有するアリーレンスルフィドポリマーを製造する  
方法。

【請求項 2】 前記工程 (a) 中の該水性混合物が、さら

2

にアルカリ金属水酸化物を含有する特許請求の範囲第 1  
項に記載の方法。

【請求項 3】 前記硫黄源がアルカリ金属酸化物よりなる  
特許請求の範囲第 1 項に記載の方法。

【請求項 4】 前記硫黄源がアルカリ金属重硫化物及び硫  
化水素よりなる群から選ばれる特許請求の範囲第 2 項に  
記載の方法。

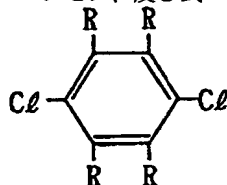
【請求項 5】 前記環状有機アミドがN,N' -エチレンジ  
ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ピロリド  
ン、カプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、N-  
メチルカプロラクタム、及びそれらの混合物よりなる群  
から選ばれ、かつ前記アルカリ金属硫化物が硫化ナトリ  
ウムよりなる特許請求の範囲第 3 項に記載の方法。

【請求項 6】 前記硫黄源がアルカリ金属重硫化物よりな  
り、前記アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムより

10

なり、そして前記環状有機アミドが、N,N'-エチレンジピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ピロリドン、カプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる特許請求の範囲第4項に記載の方法。

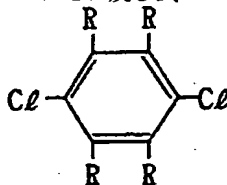
【請求項7】前記環状有機アミドがN-メチル-2-ピロリドンよりなり、かつ前記ジハロ置換芳香族化合物は、p-ジクロロベンゼン；並びに、p-ジクロロベンゼンと総計約0乃至約10モル%の、m-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、及び式



(式中、RはH又は1乃至4個の炭素原子を有するアルキル基で、少なくとも1個のRはHではない)を有するアルキル置換p-ジクロロベンゼンの中の少なくとも1つとの混合物；よりなる群から選ばれる特許請求の範囲第6項に記載の方法。

【請求項8】前記アルカリ金属重硫化物が重硫化ナトリウムよりなり、そして前記ジハロ置換芳香族化合物がp-ジクロロベンゼンよりなる特許請求の範囲第7項に記載の方法。

【請求項9】前記環状有機アミドがN-メチル-2-ピロリドンよりなり、そして前記ジハロ置換芳香族化合物は、p-ジクロロベンゼン；並びに、p-ジクロロベンゼンと総計約0乃至約10モル%の、m-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン及び式



(式中、RはH又は1乃至4個の炭素原子を有するアルキル基で、少なくとも1個のRはHではない)を有するアルキル置換p-ジクロロベンゼンの中の少なくとも1つとの混合物；よりなる群から選ばれる特許請求の範囲第5項に記載の方法。

【請求項10】前記ジハロ置換芳香族化合物がp-ジクロロベンゼンよりなる特許請求の範囲第9項に記載の方法。

【請求項11】前記アルカリ金属硫化物が硫化ナトリウムよりなり、そして前記アリーレンスルフィドポリマーが少なくとも約100乃至約1000グラム/10分の押出速度を有する特許請求の範囲第10項に記載の方法。

【請求項12】前記アリーレンスルフィドポリマーが少なくとも約100乃至約1000グラム/10分の押出速度を有

する特許請求の範囲第8項に記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

本発明は芳香族化合物からポリマーを製造する方法に関する。1つの態様においては、本発明はアリーレンスルフィドポリマーを製造する方法に関する。別の態様においては、本発明は押出速度の大きいポリ(フェニレンスルフィド)の製造方法に関する。

極性有機溶剤中で、アルカリ金属硫化物との反応によつて、ポリハロ置換芳香族化合物からアリーレンスルフィドポリマーを製造する基本的な方法が米国特許第3,354,129号明細書に開示されている。該特許は、また、モノハロ置換芳香族化合物を連鎖停止剤として用いるか又はp-ジクロロベンゼンのような重合反応混合物中の反応物の1つを過剰に用いることによつて、アリーレンスルフィドポリマーの分子量を下げることもできることも開示している。該方法は米国特許第3,354,129号明細書の教示によつてつくられるアリーレンスルフィドポリマーの分子量を下げる手段を提供するものであるが、反応物質添加のコスト増加、または過剰の反応物質を回収して重合反応域に再循環させる必要性という不利益を招くことがない低分子量のアリーレンスルフィドポリマーを得る他の方法が望まれる。

アリーレンスルフィドポリマーは少なくとも1部はメルトフローインデックスによつて特徴づけることができる。メルトフローインデックスは一般に高分子物質の、特にアリーレンスルフィドポリマーの分子量と逆関係にあると通常考えられる。下記にさらに具体的に定義するが、押出速度は、低分子量領域のアリーレンスルフィドポリマーを特徴づけるのに極めて有用な特定のタイプのメルトフローインデックスである。比較的押出速度の大きいアリーレンスルフィドポリマーは、種々の用途に対し、特に電子部品封入の分野において望ましいものである。たとえば、米国特許第4,337,182号明細書及び同第4,482,665号明細書は、電子部品の封入に用いられるアリーレンスルフィドポリマーよりなる組成物を例示的に開示している。

従つて、本発明の目的は、容易に制御しうる方法で、押出速度の大きいポリ(アリーレンスルフィド)を製造する方法を提供することである。本発明の他の目的は、重合反応混合物中の反応物の濃度を調節することによつて、押出速度の大きいポリ(アリーレンスルフィド)を製造する方法を提供することである。本発明の別の目的は、少なくとも約100グラム/10分の押出速度を有するポリ(アリーレンスルフィド)を製造する方法を提供することである。

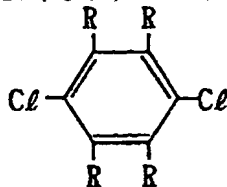
本発明によれば、重合反応混合物中の硫黄源対環状有機アミドのモル比が約0.39:1乃至約0.6:1の範囲にあり、少なくとも約100グラム/10分の押出速度を有するアリーレンスルフィドポリマーの調製方法が提供される。

a) 少なくとも1種の硫黄源及び少なくとも1種の環状

有機アミドを含有する水性混合物を脱水して、脱水混合物を生成させ、b) 少なくとも1種のジハロ置換芳香族化合物を工程a) から得られる脱水混合物と混合して、硫黄源対該環状有機アミドのモル比が約0.39:1乃至約0.6:1である重合反応混合物を生成させ；そしてc) 該重合反応混合物を、アリーレンスルフィドポリマーを含む生成物を生成するのに効果的な重合条件にかけ工程を用いることによつて、少なくとも約100グラム/10分の押出速度を有するアリーレンスルフィドポリマーを調製する方法を提供できることが見出された。このように、連鎖停止剤の添加又は過剰反応物の回収及び再循環を必要とするという不利を招かない押出速度の大きいアリーレンスルフィドポリマーを得る簡単な方法が提供される。本発明によつてつくられる押出速度の大きいアリーレンスルフィドポリマーは容易に回収可能であり、このような押出速度の大きいアリーレンスルフィドポリマーが望まれる用途、たとえば電子部品の封入に用いるのに好適である。

明細書及び特許請求の範囲の中で用いられる押出速度という用語は345グラムの押出総質量及び直径0.0825±0.002インチ並びに長さ1.250±0.002インチの寸法を有するオリフィスを用い、600° Fで行われるASTM D1238、方法B—自動時間調節流量測定法—に基づく溶融ポリマーの流量測定値を意味する。既述のように、押出速度は、低分子量領域のアリーレンスルフィドポリマーを特徴づけるために極めて有用な特定なタイプのメルトフロー測定値である。

本発明によつて用いられるジハロ置換芳香族化合物は、1分子当り6乃至約22個の炭素原子を有する化合物である。ジハロ置換芳香族化合物のハロゲン置換基は塩素、臭素、及びヨウ素よりなる群から選ぶことができる。好適には、ジハロ置換芳香族化合物はジハロ置換ベンゼンであり、より好適にはジクロロ置換ベンゼンであろう。ジハロ置換芳香族化合物がp-ジクロロベンゼン；並びに、p-ジクロロベンゼンと総計約0乃至約10モル%の、m-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン及び式



(式中、RはH又は1乃至4個の炭素原子を有するアルキル基で、少なくとも1個のRはHではない)を有するアルキル置換p-ジクロロベンゼンの中の少なくとも1つの混合物；よりなる群から選ばれる場合に極めて良好な結果が期待される。

数種の適当なジハロ置換芳香族化合物の例には、p-ジクロロベンゼン、p-ジブロモベンゼン、p-ジヨードベンゼン、1-クロロ-4-ブロモベンゼン、1-クロロ-4-ヨ

ドベンゼン、1-ブロモ-4-ヨードベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジクロロ-p-キシレン、1-エチル-4-イソプロピル-2,5-ジブロモベンゼン、1,2,4,5-テトラメチル-3,6-ジクロロベンゼン、1,2,4,5-テトラブチル-3,6-ジクロロベンゼン、1-エチル-3-ブチル-2,5-ジクロロベンゼン、1-エチル-2,5-ジヨードベンゼン、1-ブチル-2,5-ジクロロベンゼン、1-ブチル-4-エチル-2,5-ジブロモベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン等がある。

10 本発明の方法に用いられる環状有機アミドは使用する反応温度及び圧力において実質的に液状でなければならない。該環状有機アミドは1分子当り5乃至約12個の炭素原子を有することができる。数種の適当な環状アミドの例には、N,N'-エチレンジピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ピロリドン、カプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、及びそれらの混合物がある。N-メチル-2-ピロリドンが好ましい環状アミドである。

本発明によつて、押出速度の大きいアリーレンスルフィドポリマーの製造に用いることができる適当な硫黄源には、アルカリ金属硫化物、アルカリ金属重硫化物、及び硫化水素がある。さらに本発明によれば、アルカリ金属硫化物は、アルカリ金属水酸化物を何ら添加することなく使用して好結果を得ることができるけれども、他の適当な硫黄源は添加アルカリ金属水酸化物の存在の下に本発明の方法に用いるのが好ましい。アルカリ金属重硫化物の場合には、アルカリ金属水酸化物の添加量は通常アルカリ金属重硫化物1グラムモル当り約0.3:1乃至約4:1グラムモルの範囲、好適には約0.4:1乃至2:1グラムモルの範囲にある。硫黄源として硫化水素を用いる場合には、アルカリ金属水酸化物の添加量は、通常、使用される硫化水素1グラムモル当り約1.3:1乃至約5:1グラムモル、好適には約1.4:1乃至約3:1グラムモルの範囲にある。

用いることができるアルカリ金属水酸化物には水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、及び水酸化セシウムがある。好適なアルカリ金属水酸化物は水酸化ナトリウムである。

適当なアルカリ金属亜硫化物には、無水形か又は水和物としてのリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、及びそれらの混合物の重硫化物がある。好適なアルカリ金属重硫化物は重硫化ナトリウムである。

また、適当な硫黄源の群には、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化リチウム、硫化ルビジウム、及び硫化セシウムのようなアルカリ金属硫化物も含まれる。適当なアルカリ金属硫化物には無水又は水和物形の硫化物がある。好適なアルカリ金属硫化物は硫化ナトリウムである。

50 本発明によつてアリーレンスルフィドポリマーを調製す

る場合の反応物の比は可成り変えることができるけれども、ジハロ置換芳香族化合物のグラムモル対硫黄源中の二価のグラム原子の比は約0.8:1乃至約2:1、好適には約0.95:1乃至約1.3:1の範囲内になければならない。

本発明によれば、少なくとも約100グラム/10分、好適には約100グラム/10分乃至約1000グラム/10分の目的とする押出速度の大きいアリーレンスルフィドポリマーは少なくとも1種の適当な硫黄源及び少なくとも1種の環状有機アミドを含有する水性混合物を供給することによつて製造される。次に該水性混合物を蒸留のような脱水工程にかけて、該混合物から遊離又は非錯体状の水を実質的にすべて除去する。ついで脱水された混合物を少なくとも1つのジハロ置換芳香族化合物と混合して、前記硫黄源中の硫黄対前記環状有機アミドのモル比が約0.39:1乃至約0.6:1、好適には約0.42:1乃至約0.5:1である重合反応混合物をつくる。該重合反応混合物をアリーレンスルフィドポリマーを生成させるのに効果的な重合条件にかける。

本発明の重合反応混合物中の硫黄源対環状有機アミドのモル比を決定するために、必要な場合には脱水工程における初期充填物からのこれらの化合物のいかなる損失をも見越して置くことができる。さらに、脱水工程後に加えられるいかなる環状有機アミドも前記モル比を決定する場合に考慮される。結局、環状有機アミドは、最初に加えられるにせよ脱水工程後に加えられるにせよ、その存在するすべて、及び存在する硫黄源のすべては、重合反応混合物中の前記モル比を決定する場合には非錯体状態又は未反応状態にあると仮定される。

適当な重合条件は、広範囲に変えることができるが、通常約235℃乃至450℃、好適には約240℃乃至約350℃の範囲内にある反応温度を含む。反応時間は約10分乃至約72時間、好適には約1時間乃至約8時間の範囲内にあろう。圧力はジハロ置換芳香族化合物及び環状有機アミドを実質的に液相に保ち、硫黄源をその中に実質的に保持するのに足る圧力であればよい。

本発明の方法によつてつくられる押出温度の大きいアリーレンスルフィドポリマーを回収するためには種々の公知の方法を用いることができるけれども、加熱された反応混合物を、該反応混合物から環状有機アミドを実質的に完全いフラツシユさせる大気圧への減圧処理にかける方法を用いるのが好適である。フラツシユされた反応混合物残留物は、アルカリ金属ハライド及び他の不純物が可溶である水のような液状希釈剤でスラリーにすることができる。たとえば過によつて可溶性不純物とともに該液状希釈剤を除去すると、微粒状のアリーレンスルフィドポリマーが残る。アリーレンスルフィドポリマーが所望のレベルに到達するまでこの洗浄法を繰返すことができる。使用することができる別の公知の方法は、アリーレンスルフィドポリマーが熔融状態になる以上の温度で、重合反応混合物を、環状有機アミドに可溶であ

り、アリーレンスルフィドポリマーの非溶剤である十分な量の分離剤、たとえば水と接触させて、熔融アリーレンスルフィドポリマーと環状有機アミドとの相分離を生じさせる「水冷」法である。冷却されて相分離した混合物をさらに冷却すると、微粒状アリーレンスルフィドポリマーの環状有機アミド中のスラリーを生じ、過して微粒状アリーレンスルフィドポリマーを回収することができる。分離したポリマーは上記のように洗浄することができる。

#### 実施例

実施例は当業者に本発明をさらに理解させようとして提供されるものであつて、本発明の正当な範囲を不当に限定するために与えられるものではない。特定の反応物、条件、比率等はすべて本発明を説明する意図のものであつて、本発明の正当且つ適正な範囲を限定しようとするものではない。

#### 実施例 I

ポリ(p-フェニレンスルフィド) (PPS) を調製するために、2 ガロンの高速攪拌機つき反応器内で一連の重合実験を行つた。これらの実験の重合処方を以下に挙げる。

|                    | 化合物<br>グラムモル |
|--------------------|--------------|
| N-メチル-2-ピロリドン(NMP) | 14.29-19.92  |
| 水酸化ナトリウム(NaOH)     | 6.05         |
| 重硫化ナトリウム(NaSH) (a) | 6.0          |
| p-ジクロロベンゼン(p-DCB)  | 6.15         |

(a) 58.418重量%のNaSHを含む固体NaSHの水溶液として充填。

各実験において、反応器にNaOH、NaSH、及び10.93-16.56グラムモルのMNPを充填した。反応器を密閉して攪拌を開始し、窒素を用いて加圧・放出を3回繰返してガス抜きを行つた。反応混合物の温度を急速に150℃まで上げ、蒸留凝縮器に至るバルブを開いた。約30分間の全脱水時間の間に反応混合物を160℃乃至200℃に加熱しながら、約375mLの塔頂留出物を捕集した。反応器を密閉し、予めガス抜きしたp-DCBの3.36グラムモルNMP溶液を窒素を用いて反応器に圧入した。次いで装入槽と反応器との間のバルブを閉じた。

反応混合物を235℃に加熱し、上昇時間と保持時間が合計30分となるようにその温度に保つた。次に反応混合物を上昇時間と保持時間との合計が45分になるように265℃に加熱した。さらに上昇時間と保持時間との合計が60分になるように反応物を274℃に加熱した。最後に、フラツシユ回収法の一部を模擬実験をするために反応混合物を282℃に加熱して45分間保持した。

次いで反応混合物を冷却した。

PPSを含む反応混合物を熱水(約90℃)洗液で4回洗浄し、脱イオン水で洗い、最後にアセトンで洗つた。洗浄したPPSを乾燥し、試料を上記の方法によつて押出速度

の試験を行つた。得られた結果を下記の第I表に示す。

| 第 I 表            |                |                                |                 |
|------------------|----------------|--------------------------------|-----------------|
| 実験番号             | NMP<br>(グラムモル) | モル比<br>NaSH/NMP <sup>(a)</sup> | 押出速度<br>グラム/10分 |
| 1 <sup>(b)</sup> | 19.92          | 0.324                          | 38.2            |
| 2 <sup>(b)</sup> | 18.37          | 0.354                          | 59.7            |
| 3 <sup>(b)</sup> | 16.66          | 0.393                          | 48.2            |
| 4 <sup>(c)</sup> | 15.38          | 0.429                          | 244             |
| 5 <sup>(c)</sup> | 14.29          | 0.465                          | 879             |

(a) 脱水工程中に除去されたNMP量を補正した。

(b) 対照実験

(c) 本発明による実験

第I表の結果はNaSH/NMPのモル比を0.393乃至0.429に高めると驚異的に押出速度の大きいPPSをもたらすことを示す。

#### 実施例II

PPSを調製するために、90ガロンの攪拌機つき(400rpm)反応器内で一連の重合実験を行つた。これらの実験の重合処方下記に示す。

|                               | 化合物<br>ポンドモル |
|-------------------------------|--------------|
| N-メチル-2-ピロリドン(NMP)            | 2.41-2.80    |
| 水酸化ナトリウム(NaOH) <sup>(a)</sup> | 0.9170-1.063 |
| 重硫化ナトリウム(NaSH) <sup>(b)</sup> | 0.9371-1.089 |
| p-ジクロロベンゼン(p-DCB)             | 0.9531-1.107 |

(a) 50.193重量%のNaOH水溶液として充填。

(b) 60.059重量% NaSH及び0.457重量% Na<sub>2</sub>Sの水溶液として充填。

各実験において、NaOH水溶液及びNaSH水溶液を別の容器で予備混合し、次いで温めた(約115℃)液体混合物を

第 II 表

| 実験番号                    | 反応器充填量, ポンドモル |        |      |        | モル比<br>NaSH/NMP | 未反応p-DCB<br>ポンドモル | p-DCBの転<br>化率, % | 押出速度 <sup>(c)</sup> |
|-------------------------|---------------|--------|------|--------|-----------------|-------------------|------------------|---------------------|
|                         | NaOH          | NaSH   | NMP  | p-DCB  |                 |                   |                  |                     |
| 6 <sup>(b, d)</sup>     | 0.9170        | 0.9371 | 2.80 | 0.9531 | 0.335           | .0503             | 94.7             | 50                  |
| 7 <sup>(b)</sup>        | 0.9299        | 0.9582 | 2.72 | 0.9746 | 0.352           | .0527             | 94.6             | 37                  |
| 8 <sup>(b)</sup>        | 0.9754        | 1.004  | 2.63 | 1.022  | 0.382           | .0582             | 94.3             | 46                  |
| 9 <sup>(b)</sup>        | 0.9744        | 1.005  | 2.63 | 1.021  | 0.382           | .0618             | 94.0             | 54                  |
| 10 <sup>(c)</sup>       | 1.019         | 1.051  | 2.49 | 1.062  | 0.422           | .0550             | 94.8             | 60                  |
| 11 <sup>(c)</sup>       | 1.020         | 1.051  | 2.49 | 1.062  | 0.422           | .0530             | 95.0             | 71                  |
| 12 <sup>(c)</sup>       | 1.057         | 1.094  | 2.41 | 1.106  | 0.454           | .0588             | 94.7             | 154                 |
| 13 <sup>(c)</sup>       | 1.056         | 1.088  | 2.41 | 1.107  | 0.451           | .0646             | 94.2             | 171                 |
| 14 <sup>(c)</sup>       | 1.057         | 1.089  | 2.41 | 1.106  | 0.452           | .0614             | 94.4             | 143                 |
| 15 <sup>(c)</sup>       | 1.056         | 1.088  | 2.41 | 1.100  | 0.451           | .0559             | 94.9             | 136                 |
| 16 <sup>(a, c, d)</sup> | 1.063         | 1.082  | 2.41 | 1.102  | 0.449           | .0449             | 95.9             | 105                 |

(a) 本実験の重合時間は、重合が完了したかどうかを確認するためにガス抜き工程に先立って180分延長した。該延長保時間前後に採取した試料の押出速度はそれぞれ121及び113であることを確かめた。

(b) 対照実験

追従するNMPフラツシユとともに、残余のNMPを含む反応器に充填した。次にこの混合物を脱水工程にかけ、そこで水と少量のNMPを還流比1:1の蒸留によつて反応器から除いた。塔頂留出物の抜取りは167-171℃の反応温度から始まつて、79-91分間にわたり、231-239℃で終つた。留出した塔頂留出物の量は66.3-80.4ポンドであつた。

次に、211-219℃において溶融したp-DCBを反応器に充填し、反応器の温度を0.56-0.78℃/分の速度で約100分

20分で271-274℃に上げた。次いで反応混合物を274℃で25分間保持した。揮発物の回収のために反応器を55-67分間ガス抜きして70psigとして、282℃に加熱し、次に反応器内容物を別の容器に移し、そこで減圧条件で残余のNMP及び他の揮発物を回収のため塔頂にフラツシユさせた。回収されたPPSを含む反応混合物を室温の水道水で1度洗浄し、熱(82℃)水で洗い、176℃の脱気水で1回洗浄し、熱水で洗い、最後に176℃の脱気水で洗浄し、熱脱イオン水又は水道水で洗つた。洗浄工程はPPSスラリー混合タンク及び可動水平ベルト過システムのナイロン繊維布を用いて、PPSと洗浄/水洗液とを分離した。各実験から得た洗浄したPPSを乾燥して試料を前記の方法によつて押出速度の試験をした。得られた結果を下記第II表に示す。

(c) 本発明による実験

(d) NaOHは50.193重量%NaOH水溶液として充填し、NaSHは58.977重量%NaSH及び0.317重量%  
Na<sub>2</sub>Sの水溶液として充填した。

(e) グラム/10分で表わした押出速度。

第II表の結果は、NaSH/NMPのモル比を約0.42乃至0.45に高めると驚異的に押出速度の大きいPPSをもたらすことを示す。この結果はまた、p-DCBの転化率によつて証明されるように重合は実質的に完了していること、及び押出速度が大きいのは不完全重合の結果ではないことをも示すものである。

#### 実施例III

PPSを調製するために、2000ガロンの攪拌機つき反応器内で一連の重合実験を行った。これらの実験の重合処方を下記に示す。

|                               | 化合物<br>バンドモル |
|-------------------------------|--------------|
| N-メチル-2-ピロリドン(NMP)            | 65.07-78.14  |
| 水酸化ナトリウム(NaOH) <sup>(a)</sup> | 27.59-27.63  |
| 重硫化ナトリウム(NaSH) <sup>(b)</sup> | 27.31-27.36  |
| p-ジクロロベンゼン(p-DCB)             | 28.16-28.19  |

(a) 50.63重量%のNaOHを水溶液として充填。

(b) 59.267重量% NaSH及び0.187重量%  
Na<sub>2</sub>Sの水溶液として充填。

各実験において、NaOH水溶液及びNaSH水溶液を別の容器で予備混合し、次いで温めた液体混合物を追従するNMPフラツシユとともに、NaSH/NMPのモル比が0.65になるように足る量のNMPを含む脱水槽に充填した。この混合

物を脱水工程にかけ、そこで蒸留によつて水と少量のNMPを脱水槽から除いた。塔頂留出物の抜取りを50-58分間行い、最終温度は219-223℃であつた。次に脱水された混合物を重合反応器に移し、続いてNMPフラツシユを行つた。

- 10 次いで溶融したp-DCBを反応器に充填し、反応器の温度を1.1℃/分の速度で210℃から232℃に上げた。次に反応混合物の温度を0.56℃/分の速度で254℃に上げ、更に0.72℃/分の速度で274℃に上げた。次いで反応混合物を274℃に約25分間保つた。揮発物を回収するために反応器のガス抜きして、282℃に加熱し、次いで反応器内容物を別の容器に移し、そこで減圧条件によつて残余のNMP及び他の揮発物を回収するために塔頂にフラツシユさせた。
- 20 回収した反応混合物を洗浄して過した。各実験から得られた洗浄済PPSを乾燥して試料を前記の方法によつて押出速度を調べた。得られた結果を下記第III表に示す。

第 III 表

| 実験番号                | 反応器充填量、バンドモル |       |       |       | モル比<br>NaSH/NMP | モル比 <sup>(e)</sup><br>NaOH/NaSH | 押出速度<br>グラム/10分 |
|---------------------|--------------|-------|-------|-------|-----------------|---------------------------------|-----------------|
|                     | NaOH         | NaSH  | NMP   | p-DCB |                 |                                 |                 |
| 17 <sup>(b,d)</sup> | 27.62        | 27.35 | 78.14 | 28.17 | 0.35            | 1.009                           | 41              |
| 18 <sup>(b,d)</sup> | 27.63        | 27.35 | 78.14 | 28.19 | 0.35            | 1.014                           | 52              |
| 19 <sup>(b,d)</sup> | 27.63        | 27.36 | 72.0  | 28.18 | 0.38            | 1.012                           | 45              |
| 20 <sup>(b,d)</sup> | 27.63        | 27.35 | 71.97 | 28.18 | 0.38            | —                               | 54              |
| 21 <sup>(b)</sup>   | 27.59        | 27.31 | 68.28 | 28.18 | 0.40            | 1.013                           | 61              |
| 22 <sup>(b)</sup>   | 27.63        | 27.31 | 68.28 | 28.16 | 0.40            | 1.015                           | 65              |
| 23 <sup>(b)</sup>   | 27.61        | 27.34 | 68.35 | 28.18 | 0.40            | —                               | 100             |
| 24 <sup>(c)</sup>   | 27.61        | 27.34 | 65.10 | 28.17 | 0.42            | —                               | 119             |
| 25 <sup>(c)</sup>   | 27.63        | 27.34 | 65.10 | 28.18 | 0.42            | 1.017                           | 112             |
| 26 <sup>(c)</sup>   | 27.62        | 27.34 | 65.10 | 28.18 | 0.42            | 1.010                           | 130             |
| 27 <sup>(a,c)</sup> | 27.62        | 27.34 | 65.10 | 28.18 | 0.42            | 1.010                           | 184             |

(a) 本実験の重合時間は274℃に加熱する前に254℃で5時間延長した。

(b) 対照実験

(c) 本発明による実験

(d) NaOHは50.633重量%NaOH水溶液として充填し、NaOHは59.33重量%NaSH及び0.305重量%Na<sub>2</sub>Sの水溶液として充填した。

(e) NaOHは水溶液及びNaSH水溶液の混合物試料を水性媒質中1N塩酸での滴定によつて求めた。

第III表の結果はNaSH/NMPの比を0.40乃至0.42に高めると驚異的に押出速度の大きいPPSをもたらすことを示す。

フロントページの続き

(72)発明者 アフィフ・マイケル・ネシーワット  
アメリカ合衆国オクラホマ州74006, パー  
トルズヴィル, サウス・イースト・キング  
ス・ドライブ 1557, ナンバー 1216

(72)発明者 ウェイター・ウェイド・シャン  
アメリカ合衆国オクラホマ州74006, パー  
トルズヴィル, サウス・イースト・ベルモ  
ント・ロード 825

(56)参考文献 特開 昭62-20529 (J P, A)  
特開 昭58-42622 (J P, A)